

5/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0006258354 - Drawing available
WPI ACC NO: 1993-050029/ 199306
XRAM Acc No: C1993-022906
XRFK Acc No: N1993-038094

Electrophotographic photoreceptor with high sensitivity and chargeability - contains titanyl phthalocyanine and benzyl phthalocyanine charge generating material, and tertiary arylamine
Patent Assignee: KONICA CORP (KONS)
Inventor: ITAMI A; SUZUKI S; WATANABE K
Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
JP 5002278	A	19930108	JP 1991178688	A	19910624	199306 B

Priority Applications (no., kind, date): JP 1991178688 A 19910624

Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
JP 5002278	A	JA	27	6	

Alerting Abstract JP A

Photoreceptor has a photosensitive layer contg. charge generating and charge transporting materials on an electrically conductive base. The mixture crystal of titanyl phthalocyanine having the clear peak at 27.2 +/- 0.2 deg. the Bragg angle (2 theta) to the CuK alpha X ray (1.541A wavelength) and the benzyl phthalocyanine, is included as the charge generating substance, and the photosensitive includes cpd. of formula (I):
In (I), R1, R3 and R4 are H, halogen, amino, alkoxy, thioalkoxy, aryloxy, methylene dioxy, opt. substd. alkyl or aryl; R2 is H, halogen, alkoxy or opt. substd. alkyl gp., k, l, m and n are 1, 2, 3 or 4, and R1, R2, R3 and R4s may be same or different form each other when they are not less than 2).

USE/ADVANTAGE - Photoreceptor has high sensitivity and high charging property. Image of high quality can be formed by reverse development.

Title Terms/Index Terms/Additional Words: ELECTROPHOTOGRAPHIC;
PHOTORECEIVER; HIGH; SENSITIVE; CHARGE; CONTAIN; TITANYL; PHTHALOCYANINE;
BENZYL; GENERATE; MATERIAL; TERTIARY; ARYL; AMINE

Class Codes

International Classification (Main): G03G-005/06

File Segment: CPI; EngPI; EPI

DWPI Class: E13; E14; E23; G08; S06; P84

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01A1

Manual Codes (EPI/A-M): E06-H; E10-B01A2; E10-B01A4; E10-B04A; E23-B;
G06-F06

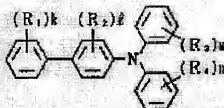
ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Publication number: JP5002278
Publication date: 1993-01-08
Inventor: SUZUKI SHINICHI; ITAMI AKIHIKO; WATANABE KAZUMASA
Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND
Classification:
- International: G03G5/06; G03G5/06; (IPC1-7): G03G5/06
- European:
Application number: JP19910178688 19910624
Priority number(s): JP19910178688 19910624

Report a data error here

Abstract of JP5002278

PURPOSE: To improve electrification property of a photosensitive material and to obtain good picture images by incorporating a specified compd. and a mixture crystal of titanyl phthalocyanine and vanadylphthalocyanine.
CONSTITUTION: The electrophotographic sensitive material contains a mixture crystal of titanyl phthalocyanine and vanadylphthalocyanine as the charge producing material and a compd. expressed by formula I. This mixture crystal shows a significant peak at 27.2 deg.+0.2 deg. Bragg angle 2theta for CuKalpha specific X-ray (1.541Angstrom). In the formula I, R1, R3, and R4 are independently hydrogen atoms, halogen atoms, amino groups, alkoxy groups, thioalkoxy groups, aryloxy groups, methylenedioxy groups, substd. or unsubstd. alkyl groups, and substd. or unsubstd. aryl groups, R2 is a hydrogen atom, halogen atom, etc., and (k), (l), (m) and (n) are independently integers of 1, 2, 3 and 4. When these integers are >=2, R1-R4 may be same or different.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-2278

(43) 公開日 平成5年(1993)1月8日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 7 2

序内整理番号

8305-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願平3-178688

(22) 出願日 平成3年(1991)6月24日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 鈴木 真一

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(72) 発明者 伊丹 明彦

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(72) 発明者 渡邊 一雅

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 市之瀬 富夫

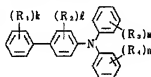
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】 (修正有)

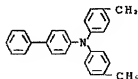
【目的】 高感度で帯電性に優れ、かつ反転現象においても良好な画像が得られる電子写真感光体を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、導電性支持体上に、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設ける電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK α 特性X線(波長1.541Å)に対するブラッグ角 2θ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に主たる明瞭なピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を含有し、かつ下記一般式Ⅰ又はⅡで表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体に関する。

一般式 Ⅰ



例えば



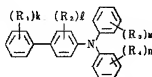
I

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK α 特性X線（波長1.541Å）に対するブラッグ角2 θ の27.2° \pm 0.2°に主たる明瞭なピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を含有し、かつ下記一般式【I】で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化1】

一般式【I】

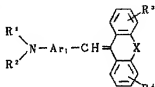


(R₁, R₂及びR₃はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリールオキシ基、メチレンジオキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基、又は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、R₄は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、又は置換もしくは無置換のアルキル基を表わす。またk, l, m及びnはそれぞれ1, 2, 3又は4の整数を表わし、2以上の整数を表わす時、前記R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

【請求項2】 導電性支持体上に、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK α 特性X線（波長1.541Å）に対するブラッグ角2 θ の27.2° \pm 0.2°に主たる明瞭なピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を含有し、かつ下記一般式【II】で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化2】

一般式【II】



〔式中Xは—CH₂CH₂—, —CH=CH—, —CH₂—, 一酸素原子、硫黄原子を表わし、R¹およびR²はそれぞれアルキル基、アリール基、芳香環基または複素環基を表わし、R³およびR⁴はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わす。またAr₁は2価の芳香環または複素環を表わす。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真感光体に関し、特に光導電性材料として特定の結晶型を有するチタニル

2

フタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用い、プリンタ、複写機等に有効であつて、かつ露光手段として半導体レーザ光及びLED光等を用いて像形成を行うときにも好適な電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来技術】 近年、光導電性材料の研究が盛んに行われており、電子写真感光体をはじめとして太陽電池、イメージセンサなどの光電変換素子として応用されている。従来、これらの光導電性材料としては主として無機系の材料が用いられ、例えば電子写真感光体においてはセレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性材料を主成分とする感光層を設けた無機感光体が広く使用されてきた。

【0003】 しかしながら、このような無機感光体は複写機、プリンタ等の電子写真感光体として要求される光感度、熱安定性、耐湿性、耐久性等の特性において必ずしも満足できるものではなかった。例えばセレンは熱や指紋の汚れ等により結晶化するために電子写真感光体としての特性が劣化しやすい。また、硫化カドミウムを用いた電子写真感光体は耐湿性、耐久性に劣り、また、酸化亜鉛を用いた電子写真感光体も耐久性に問題がある。

【0004】 更に近年、環境問題が特に重視されているがセレン、硫化カドミウム等の電子写真感光体は毒性の点で製造上、取扱上の制約が大きいという欠点を有している。

【0005】 このような無機光導電性材料の欠点を改善するために種々の有機光導電性材料が注目されるようになり、電子写真感光体の感光層等に使用することが試みられるなど近年活発に研究が行われている。例えば特公昭50-10496号にはポリビニルカルバゾールとトリニトロフルオレンを含有した感光層を有する有機感光体が記載されている。しかしながらこの感光体は感度及び耐久性において十分なものではない。そのため電荷発生機能と電荷輸送機能を異なる物質に個別に分担させた機能分離型の電子写真感光体が開発された。

【0006】 このような電子写真感光体においては、材料を広い範囲で選択できるので任意の特性を得やすく、そのため高感度、高耐久の優れた有機感光体を得られることが期待されている。

【0007】 このような機能分離型の電子写真感光体の電荷発生物質及び電荷輸送物質として種々の有機化合物が提案されているが、特に電荷発生物質は感光体の基本的特性を支配する重要な機能を担っている。その電荷発生物質としてはこれまでジプロモアンサニソロンに代表される多環キノン化合物、ピリウム化合物及びピリウム化合物の共晶固体、スクエアリウム化合物、フタロシアニン化合物、アゾ化合物などの光導電性物質が実用化されてきた。

【0008】 更に電子写真感光体により高い感度を与え

3

するためには高い電荷発生効率を持つ電荷発生物質も必要である。この点について近年、フタロシアニン化合物は優れた光導電性材料として注目され、活発に研究が行われている。

【0009】フタロシアニン化合物は、中心金属の種類や結晶型の違いによりスペクトルや光導電性などの各種特性が変化することが知られている。例えば、銅フタロシアニンには α 、 β 、 γ 、 δ 型の結晶型が存在し、これらの結晶型が異なることにより電子写真特性に大きな差があることが報告されている。(澤田 学、「染料と薬品」、24(6)、122(1979))

【0010】また、近年特にチタニルフタロシアニンが注目されているが、チタニルフタロシアニンについてもA、B、C、Y型と呼ばれる4つの主な結晶型が報告されている。しかしながら特開昭62-67094号のA型、特開昭61-239248号記載のB型、特開昭62-256865号記載のC型チタニルフタロシアニンは帯電性、電子写真感度ともに未だ不十分な点がある。また最近発表されたY型チタニルフタロシアニン(織田 久、「電子写真学会誌」、29(3)、250、(1990))は高感度であるが帯電性に関してはまだ不十分な点もあり、帯電性が良好でかつ高感度な電荷発生物質の開発が望まれている。

【0011】またバナジルフタロシアニンについても数多くの報告があり、感光体としては例えば特開平1-217074号に記載のチタニルフタロシアニンのB型結晶に相当する結晶型や特開平1-204968号に記載のA型に相当する結晶型を含んだ感光体についての報告がある。しかしこれらの結晶型では十分な感度は得られない。更に特開平1-268763号にはチタニルフタロシアニンの特開昭62-67094号の比較例に記載の結晶型と類似のブラッグ角 2θ の27.2°にピークを有する結晶型が記載されているが、この結晶型も感度の点で不十分である。これはバナジルフタロシアニンもチタニルフタロシアニンと同様、単に27.2°にピークを有する結晶は三次元的な結晶配列を考えると9.5°に明瞭なピークを有する高感度のチタニルフタロシアニンのY型結晶の結晶配列とは異なっているためである。このようにバナジルフタロシアニンについても高感度な特性の得られる結晶型は報告されていないのが現状である。

【0012】また、近年単一のフタロシアニンだけでなく複数のフタロシアニンをを用いて特定の結晶配列を形成させるというフタロシアニンの混晶が報告されている。この混晶は単なる複数のフタロシアニンの混合とは異なり、混晶を形成することによって単一のフタロシアニンとは異なった特性を得られるという利点がある。このフタロシアニンの混晶の例としては例えば特開平2-84661号には2種以上のフタロシアニンを気相状態を経て基盤上に再凝結させるフタロシアニンの共蒸着による混晶の形成が開示されている。しかしながらこれに開示されている結晶型の銅フタロシアニンと無金属フタロシアニン

4

の混晶は感度が低いという問題がある。また特開平2-20763号に記載されている蒸着によるチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶はチタニルフタロシアニンのA型及びB型に相当する結晶型を示している。しかしながらこれらの結晶型では感度の点で不十分である。このように混晶においても要求される特性を満足するためには混晶を構成するフタロシアニンの種類や結晶型の選択が重要である。そのためには材料の選択だけでなく特定の結晶型を得るための結晶制御技術も重要で現在知られている蒸着による混晶の形成方法以外の結晶変換技術の開発も望まれている。

【0013】

【発明が解決すべき課題】一般にフタロシアニンを電子写真感光体に用いる場合、中心金属の種類や結晶型によって特性は著しく変化することは良く知られている。したがって、電子写真感光体用のフタロシアニンとしては帯電性が良好で高い感度を有する安定な結晶型が必要である。一方、ブラッグ角 2θ の27.2° \pm 0.2°にピークを有するチタニルフタロシアニンは公知の光導電性物質の中では極めて高い感度を有していることは良く知られているが、このチタニルフタロシアニンを電子写真感光体に用いた場合には帯電性が不十分で、高い特性が要求される電子写真感光体においては高い感度を確保し、さらに帯電性の優れた電荷発生物質が望まれる。

【0014】本発明は上記問題を解決すべくなされたものであり、本発明は帯電性に優れた高感度でかつ反転現象において良好な画像が得られる電子写真感光体を提供することを目的とする。

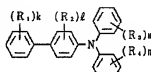
【0015】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明の目的は、導電性支持体上に、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK α 特性X線(波長1.541Å)に対するブラッグ角 2θ の27.2° \pm 0.2°に主たる明瞭なピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を含有し、かつ下記一般式【I】で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体によって達成される。

【0016】

【化3】

一般式【I】



(R₁, R₂及びR₄はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリールオキシ基、メチレンジオキシ基、置換もしくは無置

5

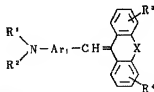
換のアルキル基、又は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、又は置換もしくは無置換のアルキル基を表わす。また k , l , m 及び n はそれぞれ 1, 2, 3 又は 4 の整数を表わし、2 以上の整数を表わす時、前記 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0017】また本発明の目的は、導電性支持体上に、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質として CuK α 特性 X 線 (波長 1.541 Å) に対するブラッグ角 2θ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に主たる明瞭なピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を含有し、かつ下記一般式 [I] で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体によって達成される。

【0018】

【化4】

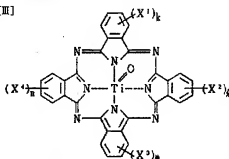
一般式 [I]



(式中 X は $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-$ 酸素原子、硫黄原子を表わし、 R^1 および R^2 はそれぞれアルキル基、アラルキル基、芳香環基または複素環基を表わし、 R^3 および R^4 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わす。また Ar_1 は 2 価の芳香環または複素環を表わす。)

【0019】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるフタロシアニンの混晶について、まず混晶とは一般に 2 種またはそれ以上の物質が混合し、均一な溶相となった結晶をつくる場合、その結晶のことをいうが、ミウラン類に見られるような同形の塩や結晶格子が類似、或いは原子半径のあまり違わない金属間においては混晶が形成されることが知られている。本発明に係*

一般式 [II]



(式中 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、或いはアルコキシ基、アリーロキシ基を表し、 k , l , m 及び n はそれぞれ 0~4 の整数を表す。)

* 係る結晶型をとるフタロシアニンの混晶についても良く似た傾向が見られ、チタニルフタロシアニンと比較的類似の構造のものが混晶を形成しやすい傾向が見られた。チタニルフタロシアニンは W. Hiller 氏によって結晶構造解析がなされており (Z. Kristallogr., 159, 173 (1982)) その構造は $Tl=O$ がフタロシアニン環の共役平面に対して上方に突き出たような構造をしている。

【0020】このチタニルフタロシアニンに対して例えば平面構造を有する無金属フタロシアニンとの間では結晶純度の高い本発明に係る結晶型の混晶を得るのは困難で、本発明に係る結晶型に他の結晶が混入してくるなどの問題が生じ、性能低下の原因となりやすい。一方、バナジルフタロシアニンにおいても結晶構造解析がなされており (R. Ziolo et al., J. Chem. Soc. Dalton, 2300 (1980))、チタニルフタロシアニンとは $Tl=O$ 結合と $V=O$ 結合にわずかに違いはあるものの良く似た立体構造をとっていることが報告されている。したがって、バナジルフタロシアニンはチタニルフタロシアニンと混晶を形成するのに有利な立体構造を有していると考えられ、実際にバナジルフタロシアニンにおいて他のいくつかのフタロシアニンは真なり、本発明に係る結晶型の混晶を得ることができた。

【0021】本発明に係るチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶の結晶型としては、CuK α の特性 X 線 (波長 1.541 Å) に対するブラッグ角 2θ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に主たる明瞭なピークを有しているものはすべて含まれるが、なかでも $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ 以外にも $9.6^\circ \pm 0.2^\circ$ 或いは $9.0^\circ \pm 0.2^\circ$ に明瞭なピークを有している結晶型が望ましい。本発明においては、 $9.6^\circ \pm 0.2^\circ$ 及び $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に明瞭なピークを有する混晶の結晶型が最も望ましい。

【0022】本発明に好ましく用いられるチタニルフタロシアニンは例えば下記一般式 [III] で表される。

【0023】

【化5】

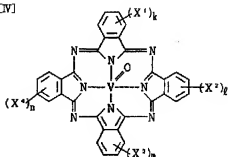
【0024】また、本発明に好ましく用いられるバナジルフタロシアニンは下記一般式 [IV] で表される。

【0025】

【化6】

50

一般式 (IV)



(式中 X^1 , X^2 , X^3 及び X^4 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、或いはアルコキシル基、アリールオキシ基を表し、 k , l , m 及び n はそれぞれ 0 ~ 4 の整数を表す。)

【0026】X線回折スペクトルは下記条件で測定され、ここでいうピークとは、ノイズとは異なった明瞭な鋭角の突出部のことを示す。

【0027】X線回折スペクトル測定条件

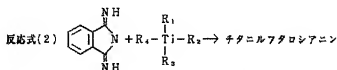
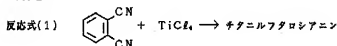
X線管球	Cu
電圧	40.0 KV
電流	100 mA

*スタート角度	6.0 deg.
ストップ角度	35.0 deg.
ステップ角度	0.02 deg.
測定時間	0.50 sec.

【0028】本発明に用いられるチタニルフロシアニンの合成には種々の方法を用いることができるが、代表的には次の反応式(1) 或いは(2)に従って合成することができる。

【0029】

【化7】



但し式中、 $R_1 \sim R_4$ は脱離基を表す。

【0030】本発明に用いられるバナジルフロシアニンはチタニルフロシアニンと同様にo-フタロニトリルや1, 3-ジイミノイソインドリンと五酸化バナジウム、アセチルアセトンバナジウム等の不活性溶媒中で反応させることにより得ることができる。

【0031】上記のようにして得られたチタニルフロシアニンとバナジルフロシアニンの混晶の形成は従来技術としては共蒸着の方法のみが知られているにすぎなかったが、本発明者らは詳細な検討の結果、そのほかにも溶媒中に均一に溶解させた後析出させる方法、或いは固体状態にて混合後、ミリング等の尖断力を付与する方法などによっても混晶の形成が可能であることが判った。

【0032】具体的には再結晶、再沈、アシッドベース処理、或いは乾式又は湿式によるミリングによる方法などが挙げられるが、このような混晶の形成法の確立により本発明に係る結晶型を得るに至った。しかしながら混晶を形成させる方法はこれらの方法に限定されるもの

ではない。

【0033】次に本発明に用いられる結晶型のチタニルフロシアニンとバナジルフロシアニンの混晶を得る方法を例示的に示す。例えば通常のアシッドベース処理により任意の結晶型のチタニルフロシアニン及びバナジルフロシアニンを濃硫酸に溶解し、その硫酸溶液を水に於て析出した結晶を濾取する方法、或いは任意の結晶型のチタニルフロシアニンとバナジルフロシアニンを混合し、その混合物をミリング等の機械的な力により粉砕する方法などによってチタニルフロシアニンバナジルフロシアニンより構成されるアモルファス結晶を得ることができる。アシッドベース処理によるアモルファス化は一般的な条件にて達成され、この場合フロシアニンに対する濃硫酸の重量比は特に限定されないが、5倍から200倍程度が望ましい。また、濃硫酸に対する水あけに用いる水の量は重量比で通常、5倍から100倍程度が望ましい。更に、フロシアニンを濃硫酸に溶解する温度は5℃以下、水あけ温度は通常0℃以上50℃以下が望ましい。

【0034】次いでこのアモルファス結晶を特定の有機

溶媒で処理することによって本発明に用いられる結晶型を得ることができる。用いられる有機溶媒としては炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒、ハロゲン系溶媒、アルコール、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、有機酸、有機アミン類、複素化合物などが挙げられるが、必要に応じてスルホン酸やトリクロロ酢酸等の酸を添加してもよい。一方、アモルファス結晶の状態は水分を含んだウェットペーストの状態或いは水分を含んでいない乾燥状態のものどちらかを用いることができるが、これは処理する有機溶媒の種類や目的によって選択する事ができる。さらにこの溶媒処理においては必要に応じて加熱あるいはミリング処理等の操作を行うことができる。またこのような結晶処理は必要に応じて繰り返行なっても構わない。しかしながら結晶変換の方法は必ずしもこのような方法に限定されるものではない。

【0035】本発明に用いられるチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶におけるチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの組成比は両方のフタロシアニンが存在していれば特に限定されないが、チタニルフタロシアニンの存在比は50%以上であることが望ましく、さらに望ましくはチタニルフタロシアニンの存在比が80%以上であり、特にチタニルフタロシアニンの存在比が90%以上であることが最も望ましい。存在比は全重量に対するチタニルフタロシアニンの重量比で表す。

【0036】本発明の電子写真感光体は上記のチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶の他に他の光導電性物質を併用してもよい。他の光導電性物質としてはA、B、C、アモルファス、その他Y型に代表されるブラッグ角 2θ の 27.2° にピークを有する各チタニルフタロシアニンやバナジルフタロシアニン、更には無金属フタロシアニンの各結晶型、銅フタロシアニン等に代表される各種の金属フタロシアニン、ナフタロシアニン、その他ポリフィリン誘導体、アゾ化合物、ジプロモアンサンスロンに代表される多環キノン化合物、ピリウム化合物及びピリウム化合物の共晶固体、スクエアリウム化合物などが挙げられる。

【0037】本発明では、電荷輸送物質として前記一般式【I】或いは一般式【II】で表される化合物の少なくとも一種が用いられる。

【0038】前記一般式【I】において、 R_1 、 R_2 、 R_3 又は R_4 で表わされるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。 R_1 、 R_2 又は R_4 で表わされるアリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラセン、ピレン等の総合多環基等が挙げられる。

【0039】一般式【II】において、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 で表わされるアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。 R^1 又は R^2 で表わされるアラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、メチルベンジル基、ナフチルメチル基等が挙げられ、芳香環基としてはフェニル、ナフチル、ビフェニル、等が挙げられ、複素環基としてはピリジル、キノリル、チエニル、フリル等が挙げられる。

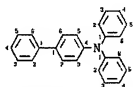
【0040】 R^3 又は R^4 で表わされるアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。また A_1 で表わされる2価の芳香環又は複素環としてはフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

【0041】これらの各基は置換基を有していてもよく、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられ、これらの基は更に置換されていてもよい。

【0042】以下に本発明に好ましく用いられる一般式【I】又は一般式【II】で表わされる化合物を示すが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0043】

【化8】



化合物 No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1-1	H	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
2	H	H	4-CH ₃	4-CH ₃
3	H	H	3-CH ₃	3-CH ₃
4	H	H	2-CH ₃	2-CH ₃
5	H	H	4-CH ₃	H
6	H	H	4-C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₅
7	H	H	4-C ₆ H ₅	H
8	H	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
9	H	H	3-OCH ₃	3-OCH ₃
10	H	H	2-OCH ₃	2-OCH ₃
11	H	H	4-OCH ₃	H
12	H	H	4-OCH ₃	4-CH ₃
13	H	H	4-OC ₂ H ₅	H
14	H	H	4-iC ₃ H ₇	4-iC ₃ H ₇
15	H	H	4-NEt ₂	H
16	H	H	4-C ₆ H ₅	H
17	H	H	4-C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₅
18	H	H	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H
19	H	H	4-C ₆ H ₅	H
20	4-CH ₃	H	H	H
21	H	H	4-CH ₃	4-CH ₃
22	H	H	3-CH ₃	3-CH ₃
23	H	H	2-CH ₃	2-CH ₃

[0044]

[化9]

13

14

化合物 No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1-24	H	H	4-CH ₃	H
25	H	H	4-C ₂ H ₅	H
26	H	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
27	4-CH ₃	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
28	4-CH ₃	H	3-OCH ₃	3-OCH ₃
29	4-CH ₃	H	4-OCH ₃	H
30	4-CH ₃	H	4-OC ₂ H ₅	H
31	4-CH ₃	H	4-NEt ₂	H
32	4-CH ₃	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
33	4-CH ₃	H	4-C ₂ H ₅	H
34	4-CH ₃	H	3-Cl	H
35	4-C ₂ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
36	4-C ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
37	4-C ₂ H ₅	H	3-CH ₃	H
38	4-C ₂ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
39	3-CH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
40	3-CH ₃	H	3-CH ₃	3-CH ₃
41	3-CH ₃	H	2-CH ₃	2-CH ₃
42	3-CH ₃	3-CH ₃	H	H
43	H	3-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
44	H	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃
45	H	2-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
46	4-C ₂ H ₅	H	H	H
47	3-CH ₃	H	H	H
48	2-CH ₃	H	H	H
49	2-CH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
50	2-CH ₃	H	3-CH ₃	3-CH ₃
51	H	H	2,4-(CH ₃) ₂	H
52	H	H	3,4-CH ₂ O ₂	H

[0045]

30 [化10]

15

16

化合物 No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1-59	H	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
60	4-OCH ₃	H	H	H
61	4-OCH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
62	4-OCH ₃	H	3-CH ₃	3-CH ₃
63	4-OCH ₃	H	4-CH ₃	H
64	4-OCH ₃	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
65	4-OCH ₃	H	4-OCH ₃	H
66	4-OCH ₃	H	4-OCH ₃	4-CH ₃
67	4-OC ₂ H ₅	H	H	H
68	4-OC ₂ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
69	4-OC ₂ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
70	4-OC ₂ H ₅	H	4-CH ₃	H
71	3-CF ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
72	3-CF ₃	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
73	3-OC ₂ H ₅	H	H	H
74	3-OC ₂ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
75	3-OC ₂ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
76	H	H	4-nC ₂ H ₅	H
77	4-nC ₂ H ₅	H	H	H
78	4-nC ₂ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
79	4-C ₂ H ₅	H	4-nC ₂ H ₅	4-nC ₂ H ₅
80	4-SCH ₃	H	H	H
81	4-SCH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
82	H	H	4-SCH ₃	4-SCH ₃
83	H	H	4-SCH ₃	H
84	H	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉

[0046]

[化11]

17

18

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
I-85	H	H	4- <i>n</i> C ₁ H ₅	4- <i>n</i> C ₁ H ₅
86	4-CH ₂ C ₂ H ₅	H	H	H
87	4-CH ₂ C ₂ H ₅	H	4-CH ₂	4-CH ₂
88	4-CH ₂ C ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	H
89	4-CH ₂ C ₂ H ₅	H	3-CH ₂	3-CH ₂
90	4-CH ₂ C ₂ H ₅	H	2-CH ₂	2-CH ₂
91	4-CH ₂ C ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
92	4-CH ₂ C ₂ H ₅	H	3-OCH ₃	3-OCH ₃
93	4-CH ₂	H	4-C ₂ H ₄ CH ₂ (p)	H
94	4-CH ₂	H	4-tC ₂ H ₅	4-tC ₂ H ₅
95	4-CH ₂	H	4-iC ₂ H ₅	4-iC ₂ H ₅
96	4-C ₂ H ₅	H	4-C ₂ H ₄ CH ₂ (p)	H
97	4-C ₂ H ₅	H	4-tC ₂ H ₅	4-tC ₂ H ₅
98	4-C ₂ H ₅	H	4-iC ₂ H ₅	4-iC ₂ H ₅
99	4-OCH ₃	H	4-C ₂ H ₄ CH ₂ (p)	H
100	4-OCH ₃	H	4-tC ₂ H ₅	4-tC ₂ H ₅
101	4-OCH ₃	H	4-iC ₂ H ₅	4-iC ₂ H ₅
102	4-tC ₂ H ₅	H	H	H
103	4-tC ₂ H ₅	H	4-CH ₂	4-CH ₂
104	4-tC ₂ H ₅	H	3-CH ₂	3-CH ₂
105	4-tC ₂ H ₅	H	2-CH ₂	2-CH ₂
106	4-tC ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
107	4-tC ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	H
108	4-tC ₂ H ₅	H	4-tC ₂ H ₅	4-tC ₂ H ₅
109	4-tC ₂ H ₅	H	4-iC ₂ H ₅	4-iC ₂ H ₅
110	4-tC ₂ H ₅	H	4-C ₂ H ₄ CH ₂ (p)	H

[0047]

【化12】

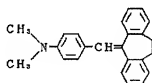
化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
I-111	4-OC ₂ H ₅	H	4-CH ₂	4-CH ₂
112	4-OC ₂ H ₅	H	3-CH ₂	3-CH ₂
113	4-OC ₂ H ₅	H	2-CH ₂	2-CH ₂
114	4-OC ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
115	4-OC ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	H
116	4-OC ₂ H ₅	H	4-tC ₂ H ₅	4-tC ₂ H ₅
117	4-OC ₂ H ₅	H	4-iC ₂ H ₅	4-iC ₂ H ₅
118	4-OC ₂ H ₅	H	4-C ₂ H ₄ CH ₂ (p)	H
119	H	3-CH ₂	4-tC ₂ H ₅	4-tC ₂ H ₅
120	H	3-CH ₂	4-C ₂ H ₄ CH ₂ (p)	H
121	H	3-OCH ₃	4-CH ₂	4-CH ₂
122	H	3-OCH ₃	3-CH ₂	3-CH ₂
123	H	3-OCH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃
124	H	3-OCH ₃	4-tC ₂ H ₅	4-tC ₂ H ₅
125	H	3-OCH ₃	4-C ₂ H ₄ CH ₂ (p)	H
126	4-NH ₂	H	4-CH ₂	4-CH ₂
127	3-CH ₂	3-CH ₂	4-CH ₂	4-CH ₂
128	3-CH ₂	3-CH ₂	3-CH ₂	3-CH ₂
129	3-CH ₂	3-CH ₂	2-CH ₂	2-CH ₂
130	3-CH ₂	3-CH ₂	4-OCH ₃	4-OCH ₃
131	H	3-CH ₂	4-OCH ₃	4-OCH ₃
132	H	H	H	H

[0048]

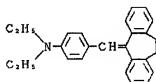
[化13]

<化合物例>

II-1

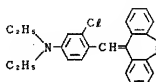


II-2



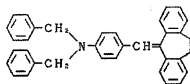
10

II-3

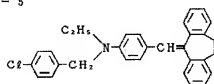


20

II-4



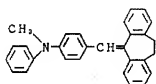
II-5



30

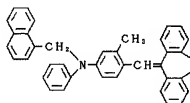
21

II - 6

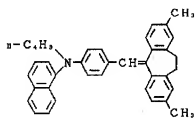


22

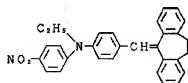
II - 7



II - 8



II - 9



[0050]

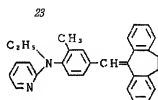
[化15]

30

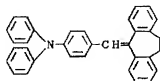
(13)

特開平5-2278

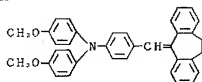
II-10



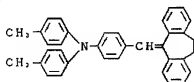
II-11



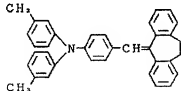
II-12



II-13



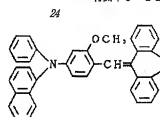
II-14



[0051]

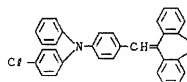
[化16]

II-15

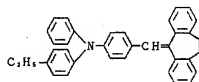


II-16

10

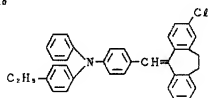


II-17



20

II-18



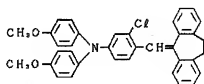
[0052]

30 [化17]

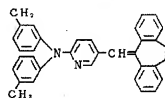
(14)

特開平5-2278

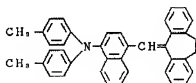
II - 19



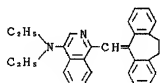
II - 23



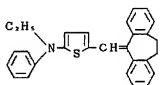
II - 20



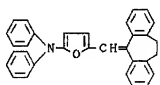
II - 24



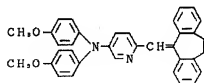
II - 21



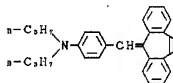
II - 25



II - 22



II - 26



【0053】

【化18】

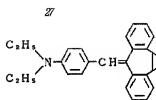
【0054】

30 【化19】

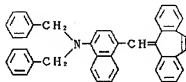
(15)

特開平5-2278

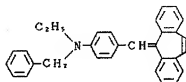
II - 27



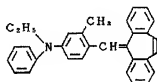
II - 28



II - 29

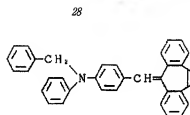


II - 30



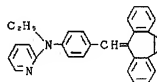
[0055]
[化20]

II - 31



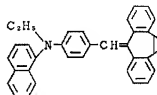
II - 32

10

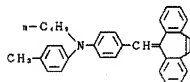


II - 33

20



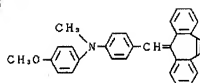
II - 34



[0056]
30 [化21]

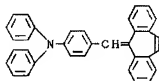
29

II - 35

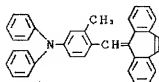


30

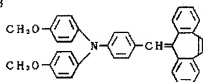
II - 36



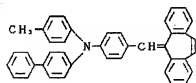
II - 37



II - 38



II - 39

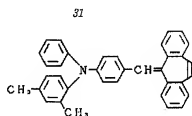


30

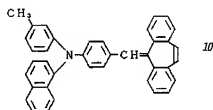
[0057]

[化22]

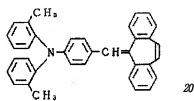
II-40

[0058]
[化23]

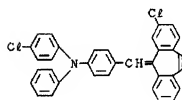
II-41



II-42

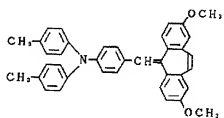


II-43



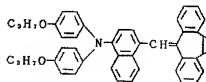
33

II - 44

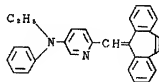


34

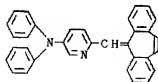
II - 45



II - 46



II - 47

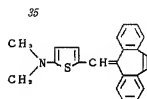


30

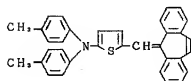
[0059]

[化24]

II-48

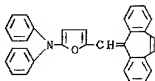
[0060]
[化25]

II-49

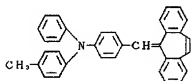


10

II-50

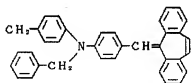


II-51



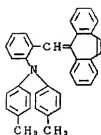
20

II-52



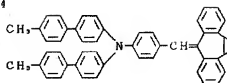
37

II - 53

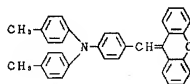


38

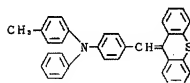
II - 54



II - 55

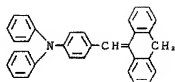


II - 56



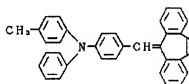
II - 57

39

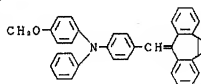


II - 58

40



II - 59



[0061]
[化26]

50 【0062】本発明においては、一般式〔1〕で表わさ

39

れる化合物を単独で又は2種以上混合して用いることができ、一般式 [I] で表わされる化合物を単独で又は2種以上混合して用いることができる。また他の電荷輸送物質を併用してもよい。

【0063】感光体の構成は種々の形態が知られており、本発明の感光体はそれらのいずれの形態もとりのが、積層型もしくは分散型の機能分離型感光体とするのが望ましい。この場合、通常は図1 (イ) ~ (ハ) のような構成となる。(イ) に示す層構成は、導電性支持体1上に電荷発生層2を形成し、これに電荷輸送層3を積層して感光層4を形成したものであり、(ロ) はこれらの電荷発生層2と電荷輸送層3を逆にした感光層4'を形成したものである。(ハ) は (イ) の層構成の感光層4と導電性支持体1の間に中間層5を設けたものである。(ホ) の層構成は電荷発生物質6と電荷輸送物質7を含有する感光層4''を形成したものであり、(ヘ) はこのような感光層4''と導電性支持体1との間に中間層5を設けたものである。図1 (イ) ~ (ハ) の構成において、最表層にはさらに保護層を設けることができる。

【0064】感光層の形成においては電荷発生物質或は電荷輸送物質を単独もしくはバインダリや添加剤とともに溶解させた溶液を塗布する方法が有効である。しかし、一般に電荷発生物質の溶解度は低いため、そのような場合電荷発生物質を超音波分散機、ボールミル、サンダーミル、ホモキサー等の分散装置を用いて適当な分散媒中に微粒子分散させた液を塗布する方法が有効となる。この場合、バインダリや添加剤は通常分散液中に添加して用いられる。

【0065】感光層の形成に使用される溶剤或は分散媒としては広く任意のものを用いることができ、例えばn-ブチルアミン、エチレンジアミン、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセロソルブ、シクロヘキサノン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸t-ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレンジオキシメチルエーテル、トルエン、キシレン、アセトフェノン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。

【0066】電荷発生層もしくは電荷輸送層の形成にバインダリを用いる場合には、バインダリとして任意のものを選ぶことができるが、特に疎水性でかつフィルム形成能を有する高分子重合体が望ましい。このような重合体としては例えばポリカーボネート、ポリカーボネートZ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポ

40

リビニルカルバゾール、スチレン-アルキッド樹脂、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、シリコン-ブチラール樹脂、ポリエスチル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体等をあげることができるが、これらに限定されるものではない。

【0067】バインダリに対する電荷発生物質の割合は10~600重量%が望ましく、さらには50~400重量%とするのが望ましい。バインダリに対する電荷輸送物質の割合は10~500重量%とするのが望ましい。電荷発生層の厚さは0.01~20 μ mであることが好ましく、さらには0.05~5 μ mであることが好ましい。電荷輸送層の厚さは1~100 μ mであることが好ましく、さらには5~30 μ mであることが好ましい。

【0068】上記感光層には感度の向上や残留電位の減少、或は反復使用時の疲労の低減を目的として電子受容性物質を含有させることができる。このような電子受容性物質としては例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジプロモ無水コハク酸、無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、1, 3, 5-トリニトロベンゼン、p-ニトロベンゾニトリル、ピクリルクロライド、キノクローリミド、クロラニル、プロマニル、ジクロロジシアノ-p-ベンゾキノン、アントラキノン、ジニトロアントラキノン、9-フルオレニリデンマロニトリル、ポリニトロ-9-フルオレニリデンマロニトリル、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、3, 5-ジニトロ安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、5-ニトロサリチル酸、3, 5-ジニトロサリチル酸、フタル酸、メリット酸、その他の電子親和力の大きい化合物を挙げることができる。電子受容性物質の添加割合は電荷発生物質の重量100に対して0.01~200が望ましく、さらには0.1~100が好ましい。

【0069】また、上記感光層中には保存性、耐久性、耐薬液依存性を向上させる目的で酸化防止剤や光安定剤等の劣化防止剤を含有させることができる。そのような目的に用いられる化合物としては例えばトコフェロール等のクロマノール誘導体及びそのエーテル化合物もしくはエステル化合物、ポリアリールアルカン化合物、ハイドロキノン誘導体及びそのモノ及びジエーテル化合物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、フェニレンジアミン誘導体、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状アミン化合物、ヒンダードアミン化合物などが

41

有効である。特に有効な化合物の具体例としては「IRGANOX1010」、「IRGANOX 565」(チバ・ガイギー社製)、「スミライザーBHT」、「スミライザー MDP」(住友化学工業社製)等のヒンダードフェノール化合物「サノール LS-2626」、「サノール LS-622LD」(三共社製)等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

【0070】中間層、保護層等に用いられるバインダとしては、上記の電荷発生層及び電荷輸送層用に挙げたものを用いることができるが、そのほかにナイロン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸共重合体等のエチレン系樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体等が有効である。また、メラミン、エポキシ、イソシアネート等の熱硬化又は化学的硬化を利用した硬化型のバインダを用いることができる。

【0071】導電性支持体としては金属板、金属ドラムが用いられる他、導電性ポリマーや酸化インジウム等の導電性化合物、もしくはアルミニウム、パラジウム等の金属の薄膜を塗布、蒸着、ラミネート等の手段により紙やプラスチックフィルムなどの基体の上に設けられるものを用いることができる。

【0072】以下本発明を実施例を用いて更に具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0073】

【実施例】チタニルフタロシアニンの合成

1、3-ジイミノイソインドリン2gと α -ジクロロベンゼン200ml及びチタニウムテトラ-*n*-ブトキシド20.4gを混合し、窒素気流下に2時間還流させた。放冷して室温に戻した後析出した結晶を濾取し、 α -ジクロロベンゼンで洗浄し、更にメタノールで洗浄した。更に得られた結晶を2%塩酸水溶液中室温にて数回攪拌洗浄し、さらに脱イオン水で数回洗浄を繰り返した。その後メタノールで洗浄後、乾燥して青紫色のチタニルフタロシアニン結晶2.4gを得た。

【0074】バナジルフタロシアニンの合成

1、3-ジイミノイソインドリン2gと α -ジクロロベンゼン200ml及びバナジルアセチルアセトナート8gを混合し、窒素気流下に2時間還流させた。その後放冷して室温に戻した後析出した結晶を濾取し、 α -ジクロロベンゼンで洗浄し、更にメタノールで洗浄した。更に得られた結晶を2%塩酸水溶液中室温にて数回攪拌洗浄し、さらに脱イオン水で数回洗浄を繰り返した。乾燥後の結晶を1-クロロナフタレンで再結晶して紫色のバナジルフタロシアニン結晶18.9gを得た。

【0075】合成例1

チタニルフタロシアニン4g及びバナジルフタロシアニン1gを氷冷下250gの96%硫酸に溶解し、この硫酸溶液

42

を5リットルの水にあげて析出したアモルファス状態のウェットペーストを濾取した。

【0076】更にこのウェットペーストと α -ジクロロベンゼン50gを混合し、50℃の温度で2時間攪拌した。この反応液をメタノールで希釈後濾過し、更に得られた結晶をメタノールで数回洗浄して青色結晶を得た。この結晶は図2に示すようにブラッグ角 2θ の9.6°及び27.2°にピークを有する本発明に用いられるチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶であることが判った。

【0077】合成例2

合成例1のウェットペーストを乾燥して得られた粉末5g及び γ -ブチルエンスルホン酸25gを混合し、更に酢酸50mlを加えて5時間加熱還流した。反応物を濾取した後、濾液が完全に中性になるまで水洗を数回繰り返した。更にメタノール中で30分間攪拌したのち、乾燥して青色結晶を得た。この結晶は図3に示すようにブラッグ角 2θ の9.0°及び27.2°にピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶であることが判った。

【0078】合成例3

チタニルフタロシアニン4g及びバナジルフタロシアニン1gを氷冷下250gの96%硫酸に溶解し、この硫酸溶液を5リットルの水にあげて析出したアモルファス状態のウェットペーストを濾取した。このウェットペーストをとってメタノール250ml中に24時間ミリング処理を行った。その後、結晶を濾過、乾燥して青紫色の結晶を得た。この結晶のX線回折サトルは図4に示すようにブラッグ角 2θ の27.2°に明確なピークを有するが、その他のブロードになっており明確なピークは観測されなかった。

【0079】合成例4

合成例1においてチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの使用量を、チタニルフタロシアニン2.5g及びバナジルフタロシアニン2.5gとがえた以外は合成例1と同様にして青色結晶を得た。この結晶は図5に示すようにブラッグ角 2θ の9.6°及び27.2°にピークを有していた。

【0080】合成例5

合成例1においてチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの使用量を、チタニルフタロシアニン4.75g及びバナジルフタロシアニン0.25gとがえた以外は合成例1と同様にして青色結晶を得た。この結晶は図6に示すようにブラッグ角 2θ の9.6°及び27.2°にピークを有していた。

【0081】比較合成例1

合成例1のウェットペーストを乾燥して得られた粉末2gを1-クロロナフタレンにより再結晶した。得られた結晶は図7に示すようにブラッグ角 2θ の9.2°、10.5°、13.1°、15.0°、26.2°、27.1°にピークを有する

43

チタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶のA型結晶であることが判った。

【0082】比較合例2

合例1のウェットペーストを乾燥して得られた粉末2gを150mlの1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン中で加熱還流して図8のようなブラッグ角 2θ の7.5°及び28.6°にピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶のB型結晶を得た。

【0083】実施例1

合例1で得られた本発明に係るチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶1部、バインダ樹脂としてシリコーン樹脂（「KR-5240、15%キシレン、ブタノール溶液」信越化学社製）固形分1部、分散媒としてメチルエチルケトン100部をサンドミルを用いて分散し、分散液を得た。これをアルミニウムを蒸着したポリエステルベース上にワイヤーを用いて塗布して膜厚0.2 μ mの電荷発生層を形成した。

【0084】次いで電荷輸送物質1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ200」（三菱瓦斯化学社製）1.3部及び微量のシリコーンオイル「KF-54」（信越化学社製）を1, 2-ジクロロエタン10部に溶解した液をブレード塗布機を用いて塗布、乾燥の後、膜厚20 μ mの電荷輸送層を形成した。このようにして得られた感光体をサンプル1とする。

【0085】実施例2

実施例1において、合例1で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いる代わりに合例2で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いた他は実施例1と全く同様にして感光体を作成した。これをサンプル2とする。

【0086】実施例3

実施例1において、合例1で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いる代わりに合例3で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いた他は実施例1と全く同様にして感光体を作成した。これをサンプル3とする。

【0087】実施例4

実施例1において、合例1で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いる代わりに合例4で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いた他は実施例1と全く同様にして感光体を作成した。これをサンプル4とする。

【0088】実施例5

実施例1において、合例1で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いる代わりに合例5で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いた他は実施例1と全く

44

同様にして感光体を作成した。これをサンプル5とする。

【0089】実施例6～実施例18

共重合ポリアミド「ラッカマイド5003」（大日本インキ社製）3部をメタノール100部に加熱溶解し、0.6 μ mフィルタで濾過した後、浸透塗布法によってアルミニウムドラム上に塗布し、膜厚0.5 μ mの下引き層を形成した。

【0090】一方、合例1において得られた本発明のチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶3部、バインダ樹脂としてシリコーン樹脂（「KR-5240、15%キシレン、ブタノール溶液」信越化学社製）固形分3部、分散媒としてメチルイソブチルケトン100部をサンドミルを用いて分散した液を先の下引き層の上に浸透塗布法によって塗布して、膜厚0.2 μ mの電荷発生層を形成した。

【0091】次いで表2に示した電荷輸送物質1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」（三菱瓦斯化学社製）1.5部及び微量のシリコーンオイル「KF-54」（信越化学社製）を1, 2-ジクロロエタン10部に溶解した液をブレード塗布機を用いて塗布、乾燥の後、膜厚20 μ mの電荷輸送層を形成した。このようにして得られた感光体をそれぞれサンプル6～サンプル18とする。

【0092】比較例1

実施例1において合例1で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いる代わりに比較合例1で得られた化合物を用いた他は実施例1と同様にして感光体を作成した。これを比較サンプル（1）とする。

【0093】比較例2

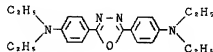
実施例2において合例2で得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用いる代わりに比較合例2で得られた化合物を用いた他は実施例1と同様にして感光体を作成した。これを比較サンプル（2）とする。

【0094】比較例3

実施例6において電荷輸送物質として下記電荷輸送物質を用いた他は実施例6と同様にして感光体を作成した。これを比較サンプル（3）とする。

【0095】

【化27】

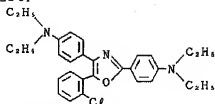


【0096】比較例4

実施例6において電荷輸送物質として下記電荷輸送物質を用いた他は実施例6と同様にして感光体を作成した。これを比較サンプル（4）とする。

【0097】

[化28]



[0098] 評価1

以上のようにして得られたサンプルについて、ペーパ
ナライザEPA-8100 (川口電気社製) を用いて以下の
ような評価を行った。まず、 $-80\mu A$ の条件で5秒間の
コロナ帯電を行い、帯電直後の表面電位 V_a 及び帯電5
秒後の電位 V_i を求め、続いて表面照度が2 (lux) とな
るような露光を行い、表面電位を $1/2 V_i$ とするのに必要
な露光量 $E_{1/2}$ を求めた。また下記式より暗減衰率 D を
求めた。その結果を第1表に示す。

[0099]

[数1] $D=100 (V_a - V_i) / V_a$ (%)

[0100] 評価2

得られたサンプルを「U-Bix 1550」(コニカ社製、20
半導体レーザー光源搭載) 改造機に搭載して反転現象を行*

*い、複写画像の白地部分の黒斑点を評価した。黒斑点の
評価は画像解析装置「オムニコン3000型」(島津製作所
社製) を用いて黒斑点の粒径と個数を測定し、 ϕ (個)
0.05mm以上の黒斑点が 1cm^2 当たり何個あるかにより判
定した。黒斑点評価の判定基準は下記表に示す通りであ
る。その結果を表2に示す。

[0101]

[表1] 判定基準

ϕ 0.05mm以上の黒斑点	黒斑点判定
1個/ cm^2 以下	○
2~10個/ cm^2	△
11個/ cm^2 以上	×

[0102]

[表2]

サンプル名	電荷 輸送物質	V_a (V)	V_i (V)	D (%)	$E_{1/2}$ (lux · sec)	黒斑点 評価
サンプル1	I-2	-1050	-873	16.8	0.32	○
サンプル2	II-36	-1034	-845	18.3	0.43	○
サンプル3	I-8	-1067	-869	18.6	0.38	○
サンプル4	II-11	-1010	-824	18.4	0.51	○
サンプル5	I-20	-1101	-891	19.1	0.44	○
サンプル6	I-51	-1092	-854	21.8	0.37	○
サンプル7	I-71	-1062	-884	18.6	0.35	○
サンプル8	I-82	-1009	-816	19.1	0.39	○
サンプル9	I-93	-1050	-859	18.2	0.41	○
サンプル10	I-116	-1082	-862	20.3	0.42	○
サンプル11	I-127	-1090	-849	22.1	0.37	○
サンプル12	II-13	-1023	-841	17.8	0.47	○
サンプル13	II-50	-1067	-858	18.7	0.37	○
サンプル14	II-27	-1081	-888	17.9	0.39	○
サンプル15	II-36	-1034	-820	20.7	0.42	○
サンプル16	II-41	-1058	-861	18.6	0.47	○
サンプル17	II-55	-1017	-852	16.2	0.35	○
サンプル18	II-57	-1021	-847	17.0	0.40	○
比較サンプル(1)	I-2	-1107	-935	15.5	1.75	△
比較サンプル(2)	II-36	-958	-687	28.3	1.28	△
比較サンプル(3)	-	-1018	-814	20.0	0.85	×
比較サンプル(4)	-	-1006	-810	19.6	0.76	×

[0103] 表2から明らかなように、本発明に係る結 50 晶型のチタニルフラロシアニンとバナジルフラロシアニ

ンの混晶及び一般式 [I] 又は一般式 [II] で表される化合物を含有する電子写真感光体は高い感度を有し、かつ反転現象において良好な画像特性が得られることがわかった。

【0104】

【発明の効果】本発明に係る結晶型のチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶及びヒドラゾン化合物又はジフェニルメタン誘導体を含有する電子写真感光体は高感度でかつ反転現象において良好な画像特性を有しているためプリンタ、複写機等において像形成に
10 好適な感光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(イ)～(ハ) 本発明の感光体の層構成の断面図である。

【図2】本発明に係るチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶のX線回折スペクトルである。

【図3】本発明に係るチタニルフタロシアンとバナジ

ルフタロシアンの混晶のX線回折スペクトルである。

【図4】本発明に係るチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶のX線回折スペクトルである。

【図5】本発明に係るチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶のX線回折スペクトルである。

【図6】本発明に係るチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶のX線回折スペクトルである。

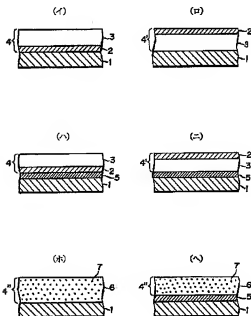
【図7】本発明外のチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶のX線回折スペクトルである。

【図8】本発明外のチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアンの混晶のX線回折スペクトルである。

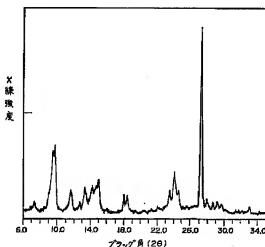
【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 電荷発生層
- 3 電荷輸送層
- 4, 4', 4'' 感光層
- 5 中間層

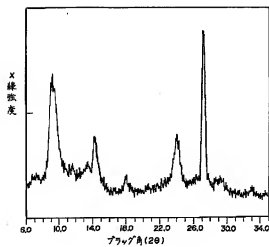
【図1】



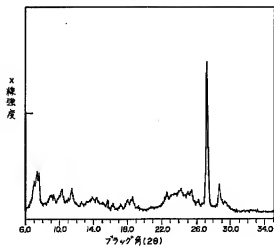
【図2】



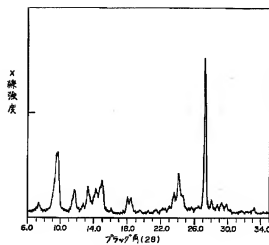
【図3】



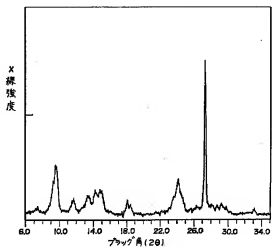
【図4】



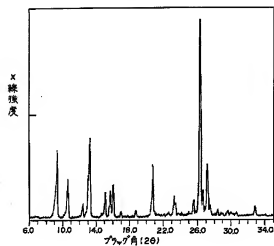
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

